

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2000-511296

(P2000-511296A)

(43)公表日 平成12年8月29日 (2000.8.29)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
G 0 2 F 1/13363  
C 0 8 G 73/10  
C 0 8 L 79/08  
G 0 2 B 5/30

識別記号

F I  
G 0 2 F 1/1335  
C 0 8 G 73/10  
C 0 8 L 79/08  
G 0 2 B 5/30

マーク (参考)

6 1 0

Z

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 48 頁)

(21)出願番号 特願平9-542289  
(86) (22)出願日 平成8年9月24日 (1996.9.24)  
(85)翻訳文提出日 平成10年11月20日 (1998.11.20)  
(86)国際出願番号 PCT/US96/15273  
(87)国際公開番号 WO97/44704  
(87)国際公開日 平成9年11月27日 (1997.11.27)  
(31)優先権主張番号 08/652,886  
(32)優先日 平成8年5月23日 (1996.5.23)  
(33)優先権主張国 米国 (U.S.)

(71)出願人 ミネソタマイニング アンド マニュファクチャリング カンパニー  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000,  
セント ポール, スリーエム センター  
(72)発明者 エゼル, ステーブン, エー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,  
セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427  
(72)発明者 サホウアニ, ハッサン  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,  
セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427  
(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリイミド広角化層

(57)【要約】

液晶セルを含む液晶ディスプレイにおける広角化層であって、広角化層が、ペンドントフルオレン基を有する複数の構造単位を有する負複屈折性ポリイミド層を含み、前記広角化層が前記液晶セルの少なくとも一方の表面に配置されている。液晶ディスプレイは、ポリイミド層を有する本発明の広角化構成を含むことができる。

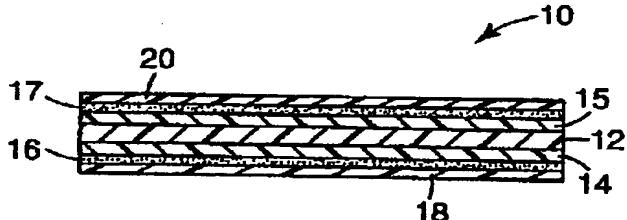
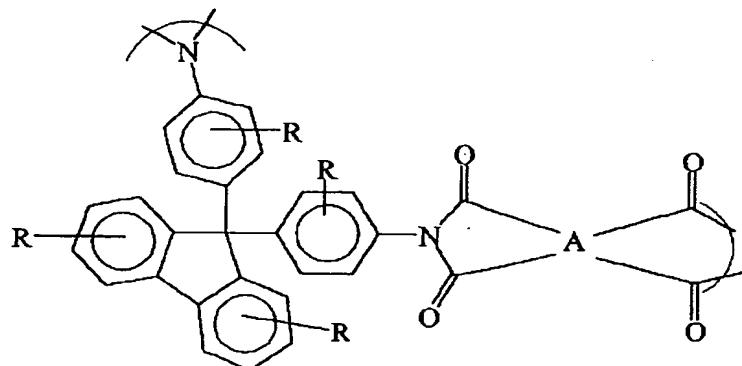


Fig. 1

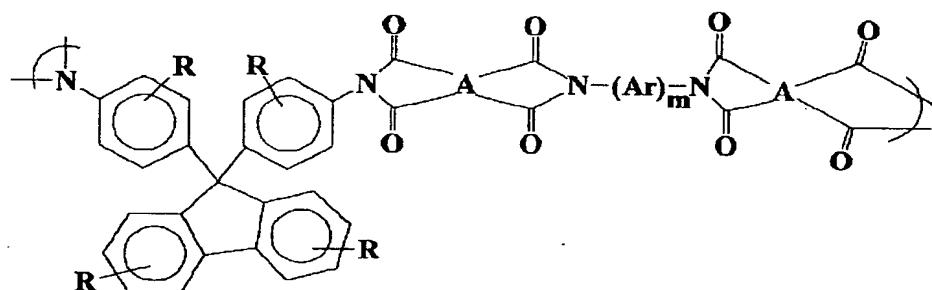
## 【特許請求の範囲】

1. 液晶セルを含む液晶ディスプレイにおいて負の複屈折を呈する広角化層であつて、ペンダントフルオレン基を有する複数の構造単位を含むポリイミドを含み、任意に前記液晶セルの少なくとも一方の表面上に配置される、負の複屈折を呈する広角化層。

2. 前記ポリイミド構造単位が、式 I および IV：



I

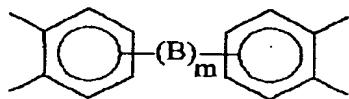


IV

(式中、

Rは各々独立に、水素と、ハロゲンと、フェニルと、1～4個のハロゲン原子または1～10個の炭素原子を有するアルキル基で置換されたフェニル基と、1～10個の炭素原子を有するアルキル基とからなる群から選択される0～4個の置換基であり、

Aは、6～20個の炭素原子を有する三置換芳香族基および式 II の部分であり、



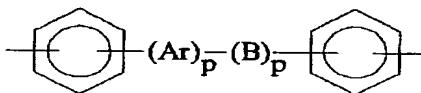
I-I

(式中、Bは、共有結合、C (R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>基、CO基、O原子、S原子およびSO<sub>2</sub>基、Si (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>基またはN (R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>基であり、

R<sup>2</sup>はHまたはC (R<sup>4</sup>)<sub>3</sub>であり、

R<sup>3</sup>は、H、1～20個の炭素原子を有するアルキル基または6～20個の炭素原子を有するアリール基であり、R<sup>4</sup>は、H、フッ素または塩素である)、

Arは、6～20個の炭素原子を有する単環式または多環式芳香族核および式Vの部分を表す、



V

(式中、ArおよびBは先に定義した通りの意味を有し、pは各々整数0～10である)の一方または両方を有する請求項1に記載の広角化層。

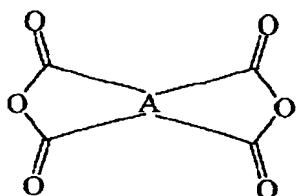
3. 複屈折値の少なくとも一方が-0.001～-0.04の範囲内にあり、リタデーション(δ)が少なくとも25nmである請求項1または2に記載の広角化層。

4. 前記ポリイミドが広角化構成に含まれる層であり、該ポリイミド層が、9,9-ビス(アミノアリール)フルオレンと、1種以上の芳香族テトラカルボン酸二無水物と、任意に別の芳香族ジアミンおよび一官能性モノマー・キャップ剤のうち少なくとも1つとの反応生成物を含み、任意に、液晶ディスプレイの外面に設けられた第1の偏光子および第2の偏光子を備え、任意に一軸延伸または二軸延伸で配向させたポリマーフィルムをさらに備える請求項1乃至3のいずれか1項に開示の液晶ディスプレイ。

5. 前記9,9-ビス(アミノアリール)フルオレンの前記アミノアリール

基が、任意に、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレンと、9, 9-ビス(3-メチル-4-アミノフェニル)フルオレンと、9, 9-ビス(3, 5-ジメチル-4-アミノフェニル)フルオレンと、9, 9-ビス(3, 5-ジエチル-4-アミノフェニル)フルオレンと、9, 9-ビス(3-エチル-5-メチル-4-アミノフェニル)フルオレンとからなる群から選択される、6~20個の炭素原子を有する単環式または多環式芳香族基を含む請求項4に記載の液晶ディスプレイ。

6. 前記芳香族テトラカルボン酸二無水物が以下の式



(式中、Aは先に定義した通りであり、前記二無水物は任意に、ピロメリット二無水物と、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(6FDA)と、4, 4'-オキシジ(無水フタル酸)と、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物とからなる群から選択される)を有する請求項4または5に記載の液晶ディスプレイ。

7. 前記任意の芳香族ジアミンが、任意に2-メチル(p-フェニレンジアミン)と、2, 5-ジメチル(p-フェニレンジアミン)と、2-エチル(p-フェニレンジアミン)と、2, 5-ジエチル(p-フェニレンジアミン)と、それらの混合物とからなる群から選択されるp-フェニレンジアミンである請求項4乃至6のいずれか1項に記載の液晶ディスプレイ。

8. 前記ポリイミドが、前記液晶セルと、前記偏光子のうちの少なくとも一方と、前記一軸延伸または二軸延伸で配向させたポリマーフィルムとからなる群から選択される支持体に被覆されている請求項4乃至7のいずれか1項に記載の液晶ディスプレイ。

9. 前記ポリイミドが、2, 2' - ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物50モル%と、9, 9-ビス (3-メチル-4-アミノフェニル) フルオレン25モル%と、p-フェニレンジアミンおよび2, 5-ジメチル-p-フェニレンジアミンのうちの少なくとも一方を25モル%とを含む請求項4乃至8のいずれか1項に記載の液晶ディスプレイ。

10. 一方または両方の表面に少なくとも1層のポリイミド層を有し、前記一方または両方のポリイミド層の表面に光学接着剤の層が設けられ、前記一方または両方の光学接着剤層の上に剥離ライナまたは多層広角化構成用の保護層が重畳された光学的に透明な光学的等方性シート状支持体を備え、前記支持体が任意に、ガラスおよび光学的等方性ポリマー層、異方性ポリマー層および異方性セラミック層からなる群から選択される請求項4乃至9のいずれか1項に開示の多層広角化構成。

11. オルト置換基が、ハロゲンと、フェニル基と、1~10個の炭素原子を有するアルキル基とからなる群から選択される9, 9-ビス (オルト置換アミノアリール) フルオレン化合物と、少なくとも1つの芳香族テトラカルボン酸二無水物と、縮合環を持たない芳香族ジアミンとの共重合生成物を含み、任意に自立材料である請求項1乃至10のいずれか一項に開示のポリイミド。

## 【発明の詳細な説明】

### ポリイミド広角化層

#### 技術分野

本発明は、液晶ディスプレイの視野角を拡大する、液晶ディスプレイのポリイミド広角化層に関する。新規なポリイミドコポリマーを開示する。また、ポリイミドを含む多層広角化構成についても開示する。

#### 発明の背景

負の複屈折を呈するフィルムは、液晶材料の網目における「自然な」正の複屈折による画質低下を補償することによって、法線に対して斜めに見た時の液晶ディスプレイの画質を高める。一般に、負の複屈折を呈するフィルムは、ポリマーフィルムの精密延伸またはセラミック薄層の精密制御蒸着によって作製されている。しかしながら、当業者らは、得られる複屈折を正確に制御するためにフィルム延伸を精密制御するのは困難であるということや、セラミックフィルムは不安定で表面積が大きい場合には実用的でない場合があることを見出した。

負の複屈折を呈する非延伸ポリイミドフィルムは周知である。米国特許第5,344,916号には、ベンゼン二無水物および／またはビス（ベンゼン）二無水物および単環式芳香族および／または多環式芳香族ジアミンから作製されるポリイミドフィルムが記載されている。ポリイミドは通常可溶であるが、ポリイミドを被覆可能な特定の有用な液晶ポリマー支持体と適合しない溶剤にのみ可溶なポリイミドもある。単環式芳香族および／または多

環式芳香族ジアミンは、9,9-ビス（4-アミノフェニル）フルオレンなどの多環式芳香族ジアミンではなく、架橋ベンゼンアミン化合物（ベンジジン誘導体、ビス（4-アミノフェニル）メタン誘導体、2,2-ビス（4-アミノフェニル）プロパン誘導体など）である。架橋ベンゼンアミンの多くは人体に有毒である可能性があるため、慎重に取り扱わなければならない。

9,9-ビス（4-アミノフェニル）フルオレンおよび芳香族ジカルボン酸二無水物のホモポリマーは周知である。米国特許第4,897,092号には、ホモポリマーから調製されるポリイミド膜の作製および特性について記載されてい

る。この膜は気体分離用として有用なものである。この膜は液晶ディスプレイで有用な層よりも約10倍厚く、膜の光学特性は明確には分かっていないと述べられている。9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレンおよび芳香族ジカルボン酸二無水物と非フルオレニル芳香族ジアミンとのコポリマーは1つも記載されていない。フランス特許出願第2, 650, 829号には、液晶ディスプレイ用の配向膜をはじめとして、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレンおよび芳香族ジカルボン酸二無水物のホモポリマーの考え得る多数の用途が開示されている。非フルオレニル芳香族ジアミンをさらに有するコポリマーは1つも記載されておらず、フィルムの光学補償特性についても示されていない。2つ以上の芳香族ジカルボン酸二無水物を有する9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレンのコポリマーが、米国特許第4, 845, 185および日本の特許出願第62292836号(Derwent社の抄録)に記載されている。米国特許第4, 845, 185号に記載されているポリイミドは、溶剤可溶で耐熱性は高いが、透光性はほどほどでしかないものとして示されている。9, 9-ビ

ス(4-アミノフェニル)フルオレン、芳香族テトラカルボン酸二無水物および脂肪族ジアミンのコポリマーは、日本の特許出願第JP63295633号に開示されている。かかる出願に記載されているポリイミドは、耐熱性および加工性が良いとされ、電気材料または電子材料としての用途が認められている(Derwent社の抄録)が、光学特性については記載されていない。

日本の特許出願第5-31341号には、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレンおよび芳香族ジカルボン酸二無水物と非フルオレニル多環縮合環芳香族ジアミンとのコポリマーであるポリイミド気体分離膜が開示されている。これらのコポリマーの光学特性については何も開示されていない。

### 発明の開示

簡単に言えば、本発明は、液晶セルを含む液晶ディスプレイの負の複屈折広角化層であって、複数のペンドントフルオレン構造単位を含むポリイミドを含み、好ましくは液晶セルの少なくとも一表面上に配置されている負の複屈折広角化層を提供するものである。

別の態様において、本発明によれば、第1の偏光子と、液晶セルと、第2の偏光子とをこの順で含み、前記液晶セルと前記偏光子の少なくとも一方との間に配置され、9, 9-ビス(アミノアリール)フルオレンと少なくとも1つの芳香族テトラカルボン酸二無水物、および任意に1つ以上の芳香族ジアミンの反応生成物を含む、無色で光学的に透明な負複屈折性ポリイミド層を有する広角化構成を有する液晶ディスプレイが得られる。好ましくは、芳香族ジアミンは1つの六員環を有し、さらに好ましくは芳香族ジアミンがベンゼンジアミンである。好ましくは、ポリイミド層

の面外複屈折値は約-0.001～約-0.2、好ましくは-0.001～約-0.04である。

さらに他の態様において、本発明によれば、少なくとも1つの表面にポリイミドの層を少なくとも1層有する光学的に透明な光学的等方性支持体を含む多層広角化構成が得られる。好ましくは、ポリイミド層の1層または複数層の厚さの合計は約1μm以上および/またはポリイミド層が少なくとも25nmの光学的リタデーションを呈し、少なくとも1つのポリイミド層の表面に、1層または複数層の光学接着剤が配置され、接着剤表面の上記構成の最も外側の層として、光学接着剤用の剥離ライナおよび構成用の保護層の両方として機能する層が配置されている。図1を参照のこと。好ましくは、光学的に透明な光学的等方性支持体はポリマーである。最も好ましくは、支持体はポリ(メチルメタクリレート)すなわちPMMAである。

さらに他の態様では、9, 9-ビス(アミノアリール)フルオレンと、少なくとも1つの芳香族テトラカルボン酸二無水物と、縮合環を持たない芳香族ジアミンとの共重合生成物を含む新規なコポリマーポリイミドが得られる。

本願において、

「アルキル」および「アルコキシ」における「アルキ/ク(alk)」は、1～約20個の炭素原子を有する脂肪族基または部分を意味する。

「アリール」は、6～約20個の炭素原子を有する芳香族基または部分を意味する。

「基」は、具体的な部分か、または組成物に悪影響を及ぼさない具体的な部分を有する（置換または延長による）を有するいずれかの基を意味する。

「層」は、支持体表面のコーティングまたは自立膜を意味する。

「フィルム」は、通常は薄い可撓性の自立材料を意味する。

「リタデーション」は、屈折率異方性とフィルム厚とを乗算した積を意味し、フィルムを通過する際の光の位相の差に等しい物理量に相当する。この値は視野角によって変化する。

「ウォーターホワイト」は、無色であって波長範囲400～700nmでの光透過率が90%を超える状態を意味する。

9, 9-ビス(アミノアリール)フルオレンを主成分とする本発明のポリイミドフィルムは有利な光学特性を呈するほか、かかるフィルムの材料になるポリマーの三次元構造による加工面での特定の利点がある。フィルムの物性および光学的な特性はいずれもモノマーを適宜選択することによって変更可能なものであり、これらのバランスを取ることが望ましい。液晶ディスプレイにおいて有用なものとするために、フィルムには本質的に無色で薄層として容易にコーティング可能なものを使用し、ポリマーには一般的な高揮発性溶剤に可溶なわち裸眼で均質な溶液に見えるようになるものを使用する。ポリイミドでは、これら2つの要因は通常、負の複屈折を高めるために定められるものであるため、バランスする点を見つけなければならない。

本発明によれば、液晶セルを含む液晶ディスプレイにおける新規な広角化層であって、負の複屈折を呈し、複数のフルオレン構造単位を含むポリイミドを含む広角化層が得られる。フィルムとしてコーティングまたはキャスティングすると、本発明において有用なポリイミドは面内分子配向し、これによってフィルムに異方性光学特性が与えられる。

本発明のポリイミドの負の複屈折は、-0.001～-0.2、好ましくは-0.001～0.04、さらに好ましくは-0.0

0.1～-0.032の範囲と高く、液晶ディスプレイにおいて好ましくは10μ

m以下の薄いコーティングとして利用可能である。このような薄いコーティングは、可撓性媒体上の層とすることができます。液晶ディスプレイは、その総重量を軽くするために可撓性で極めて薄いと望ましい。本発明のポリイミドからなる薄層は光学的に透明であり、ウォーターホワイト、わずかに黄色または黄色、であることがある。好ましくはウォーターホワイトである。

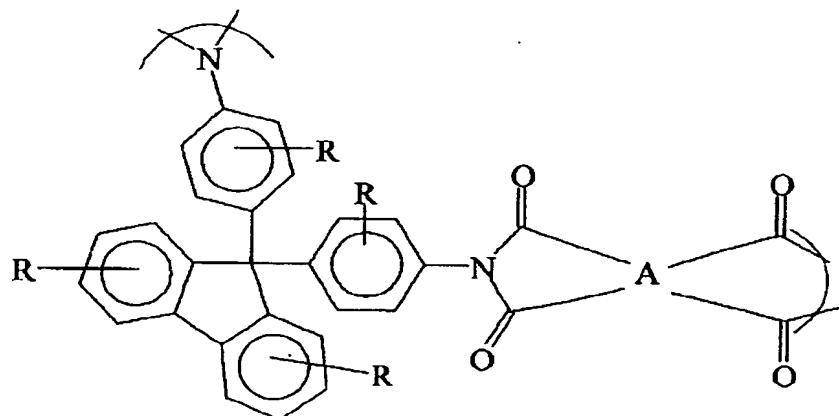
#### 図面の簡単な説明

図1は、液晶ディスプレイで使用するのに適した、本発明の多層広角化構成の断面図である。

図2は、本発明の広角化層を少なくとも1層有する液晶ディスプレイスタックの断面図である。

#### 本発明の好ましい実施例の詳細な説明

一実施例において、本発明のポリイミド広角化層は、9, 9-ビス(アミノアリール)フルオレンと芳香族テトラカルボン酸二無水物との縮合重合生成物を含み、以下の式Iに対応する繰り返し単位を1つ以上有するポリマーを溶剤からコーティングすることによって作製される。



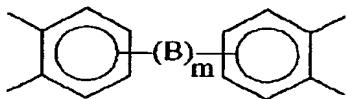
I

(式中、

Rは各々独立に、水素と、ハロゲンと、フェニルと、1～4個のハロゲン原子または1～10個の炭素原子を有するアルキル基で置換されたフェニル基と、1～10個の炭素原子を有するアルキル基とからなる群から選択される0～4個の

置換基であることができ、好ましくは、Rは置換基として、ハロゲンと、フェニルと、1～4個のハロゲン原子または1～10個の炭素原子を有するアルキル基で置換されたフェニル基と、1～10個の炭素原子を有するアルキル基とから選択され、

Aは、6～20個の炭素原子を有する三置換芳香族基であり、好ましくはAは(1)ピロメリット基、(2)ナフチレン、フルオレニレン、ベンゾフルオレニレン、アントラセニレンなどの多環式芳香族基、およびその置換誘導体であって、置換基は1～10個の炭素原子を有するアルキルおよびそのフッ素化誘導体およびFまたはC1などのハロゲン、(3)式I Iの部分であり、



I I

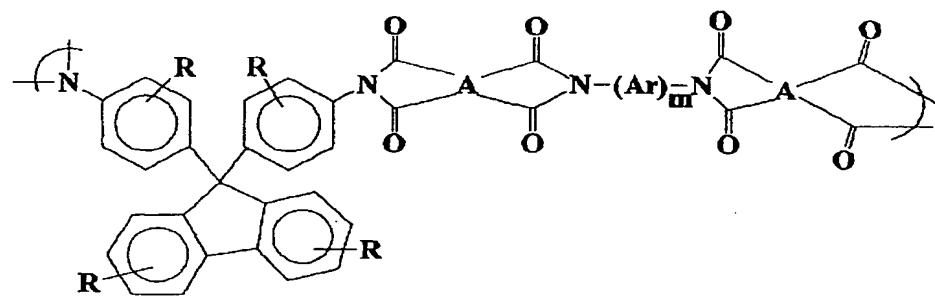
(式中、Bは、共有結合、C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>基、CO基、O原子、S原子およびSO<sub>2</sub>基、Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>基またはN(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>基およびこれらの組み合わせであることができ、mは1～10の整数であることができ、R<sup>2</sup>は各々独立に、HまたはC(R<sup>4</sup>)<sub>3</sub>であることができ、R<sup>3</sup>は独立に、H、1～約20個の炭素原子を有するアルキル基または約6～約20個の炭素原子を有するアリール基であることができ、R<sup>4</sup>は各々独立に、H、フッ素または塩素であることができる)。)

さらに他の態様において、9, 9-ビス(アミノアリール)フルオレン(上述)と、少なくとも1つの芳香族テトラカルボン酸二無水物(上述)と、縮合環を持たない芳香族ジアミンとの共重合生成物を有し、かかる芳香族ジアミンが一般式I I Iを有するものであると好ましい新規なコポリマーポリイミドを提供し、



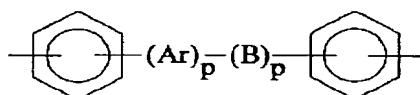
I I I

(式中、mは先に定義した通りであり、Arは以下に定義する通りである)、以下の式I Vに示す繰り返し単位を有するポリマーを調製する。



I V

(式中R、Aおよびmは先に定義した通りであり、Arは、フェニレンと、ナフチレンと、フルオレニレンと、ベンゾフルオレニレンと、アントラセニレンと、これらの置換誘導体とからなる群から選択可能である6～20個の炭素原子を有する単環式または多環式芳香族基を表し、置換基は1～10個の炭素原子を有するアルキルおよびそのフッ素化誘導体およびFまたはClなどのハロゲンおよび式Vの部分であることができる。)



V

(式中、ArおよびBは先に述べた意味を持つことができ、pは各々独立に0～10の整数であることができる。)

具体的には、本発明において有用なポリイミドは、複数のペンドントフルオレン構造単位を有し、ポリイミド層が広角化特性を呈し、かつ式VIで示すようにして算出されるリタデーション(d)が少なくとも25nmである。

$$d = 2p d / 1 [n_x / n_z (n_z^2 - s_i n^2 F)^{1/2} - (n_y^2 - s_i n^2 F)^{1/2}]$$

VI

(式中、

dは層厚を示し、

lはリタデーション測定に用いる光の波長を示し、

$n_z$ は層面に対して直交する方向に測定した層の屈折率を示し、 $n_x$ および $n_y$ は同一であり、層面に対して平行な方向に測定した層の屈折率を示し、

$F$ は入射光の法線に対する角度を示す。

好ましくは、本発明の広角化層は、法線に対して斜めのリタデーションが少なくとも約25nm、最も好ましくは少なくとも約50nmである。リタデーション値は実際には負の数字であるが、ここでは液晶技術分野で従来からなされているようにリタデーションの値を絶対値で挙げていることは理解できよう。例えば液晶ディスプレイで使用する場合、本発明の広角化層の厚さは少なくとも約1μm、好ましくは1～50mμmの範囲である。

好ましくは、本発明のポリイミドの数平均分子量はGPC（ポリスチレン基準）によって測定したもので約20,000～約140,000の範囲である。

本発明の広角化層において有用なポリイミドは、N、N-ジメチルアセトアミド（DMAc）などの非プロトン性極性溶剤中にて室温で芳香族テトラカルボン酸二無水物と反応させ、ポリアミド酸を形成することによって9,9-ビス（アミノアリール）フルオレンから誘導される。任意に、少なくとも1つの芳香族ジアミンがさらに存在してコポリマー酸を形成してもよい。例えば無

水酢酸およびピリジンなどの存在下で、例えば約90～110℃の高温で約1～3時間（コ）ポリマー酸を環状脱水することで、一般的な有機溶剤に可溶なポリイミドが生成される。

具体的には、本発明の広角化層を生成する際に有用な9,9-ビス（アミノアリール）フルオレンは、米国特許第4,684,678号に記載されている方法によって調製可能である。一般に、これらのフルオレンは、従来技術において周知の方法を用いて所望のアミノアリール化合物でフルオレノンを二重アルキル化することによって調製される。フルオレン芳香族環は、芳香族環1つあたり0～4個の置換基で置換可能である。置換基は、置換基がポリイミド形成に対して不活性である限り、1～約20個の炭素原子を有する線状、枝分れまたは環状アルキル基と；1～約20個の炭素原子を有する線状、枝分れまたは環状アルコキシ

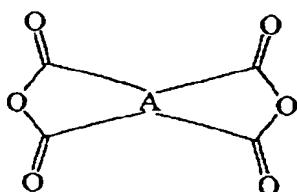
基と；6～約20個の炭素原子を有するアリール、アラルキルおよびアルカリル（alkaryl）基と；1～約20個の炭素原子を有する線状、枝分れまたは環状アルコールのカルボン酸エステルと；1～約20個の炭素原子を有する線状、枝分れまたは環状チオエーテルと；C1、Br、F、NO<sub>2</sub>、CN、トリ（アルキル）シリル、アセチルなどのなどの基とからなる群から選択可能である。好ましくは、フルオレニル芳香族環は未置換である。

9, 9-ビス（アミノアリール）フルオレンのアミノアリール基は、少なくとも1つの第一アミン基を有する芳香族環を含む基を意味する。芳香族基は、単環式または多環式であることができ、かつ6～約20個の炭素原子を有することができる。好ましくは、芳香族基は単環式であり、さらに好ましくはフェニルであり、第一アミン基に対してパラ位になる芳香族環位置においてフルオレン核と結合している。置換によってポリマー形成時に第一アミン

基の反応性が干渉されないという条件で、アミノアリール環のいずれか一方または両方を上述したようにフルオレン核の芳香族環について任意に置換してもよい。特に、アミノアリール環のいずれか一方または両方を、0～4個の線状、枝分れまたは環状アルキル基、ハロゲンまたはフェニルで置換してもよい。好ましくは、1～3個の炭素原子を有する線状または枝分れアルキル基1個または2個で両方の環を置換してもよい。このような置換は環の2、3、5または6位のいずれにおいてなされてもよく、好ましくは環の3位または5位またはこれらの組み合わせである。さらに好ましくは、両方のアミノアリール環を1個または2個のメチル基またはエチル基で置換することができる。最も好ましくは、本発明の広角化層において有用な9, 9-ビス（アミノアリール）フルオレンとしては、9, 9-ビス（4-アミノフェニル）フルオレン、9, 9-ビス（3-メチル-4-アミノフェニル）フルオレン、9, 9-ビス（3, 5-ジメチル-4-アミノフェニル）フルオレン、9, 9-ビス（3, 5-ジエチル-4-アミノフェニル）フルオレンおよび9, 9-ビス（3-エチル-5-メチル-4-アミノフェニル）フルオレンが挙げられる。

本発明の広角化構成を作製するのに有用な芳香族テトラカルボン酸二無水物化

合物は、式V I I で表される化合物である。



V I I

(式中、Aは先に定義した意味を有する。)

有用な二無水物の代表例としては、ピロメリット二無水物、3, 6-ジフェニルピロメリット二無水物、3, 6-ビス(トリフルオロメチル)ピロメリット二無水物、3, 6-ビス(メチル)ピロメリット二無水物、3, 6-ジヨードピロメリット二無水物、3, 6-ジブロモピロメリット二無水物、3, 6-ジクロロピロメリット二無水物、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2, 5, 6-トリフルオロ-3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2' -ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(6FDA)、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、4, 4' -オキシジ(無水フタル酸)、3, 3', 4, 4' -ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、4, 4' -[4, 4' -イソプロピリデン-ジ(p-フェニレンオキシ)]-ビス(無水フタル酸)、N, N-(3, 4-ジカルボキシフェニル)-N-メチルアミン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジエチルシラン二無水物、2, 3, 6-および1, 2, , 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 6-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物などのナフタレンテトラカルボン酸二無水物およびチオフェン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物およびピリジン-2, 3,

5, 6

一テトラカルボン酸二無水物などの複素環式芳香族テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

本発明の広角化層は、9, 9-ビス(アミノアリール)フルオレンおよび芳香族テトラカルボン酸二無水物(いずれも上記において詳細に説明したものである)の他、好ましくはさらに、一般式 $H_2N-(Ar)_m-NH_2$ (式中、Arおよびmは先に説明した通りの意味である)の任意に芳香族ジアミンも一緒に重合して調製されたポリイミドを含む。

好ましい任意のジアミンとしては、o-、m-およびp-フェニレンジアミンなどのベンゼンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、1, 4-ジアミノ-2-メトキシベンゼン、1, 4-ジアミノ-2-フェニルベンゼンおよび1, 3-ジアミノ-4-クロロベンゼンが挙げられる。その他の本発明において有用な多環式芳香族ジアミンとしては、4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4-ジアミノジフェニルエーテル、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパン、2, 2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4, 4'-ジアミノジ

フェニルスルホン、2, 2'-ジアミノベンゾフェノンおよび3, 3'-ジアミノベンゾフェノン；1, 8-および1, 5-ジアミノナフタレンなどのナフタレンジアミン；または2, 6-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノピリミジンお

および2, 4-ジアミノ-*s*-トリアジンなどの複素環式芳香族ジアミンが挙げられる。

さらに好ましい任意の芳香族ジアミンは、*p*-フェニレンジアミンおよびアルキル置換*p*-フェニレンジアミンであり、2-メチル(*p*-フェニレンジアミン)、2, 5-ジメチル(*p*-フェニレンジアミン)、2-エチル(*p*-フェニレンジアミン)、2, 5-ジエチル(*p*-フェニレンジアミン)およびこれらの組み合わせが挙げられる。

コポリイミドである事柄の新規な組成物も本発明に含まれる。コポリイミドは、9, 9-ビス(アミノアリール)フルオレンと、芳香族テトラカルボン酸二無水物と、縮合環のない別の芳香族ジアミン(これらのモノマーはいずれも上述したものである)との反応生成物を含む。

ポリイミド調製用の反応媒体として利用可能であり、かつ本発明のポリイミドが可溶な溶剤としては、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリジンおよびN, N-ジメチルホルムアミドなどの非プロトン性極性溶剤が挙げられる。単離後、適切に精製後、ポリイミドは、メチルエチルケトン(MEK)、シクロヘキサン、ジオキサン、トルエンおよびプロピレンジリコールメチルエーテルアセテートを含むがこれに限定されるものではない多種多様な一般的な溶剤に可溶かつこれらの溶剤からコーティング可能であると好ましい。支持体にコーティングした場合または自立膜としてキャスティングした場合には、ポリイミドは、負の複屈折が約-0.001~約-0.2の無色であるかまたは

無色に近い層となり、リタデーションが少なくとも25 nm、好ましくは約25 nm~700 nmとなる。支持体の劣化が起こり得る前に揮発してしまうことが多いため、特に有用なのは低沸点溶剤である。

本発明のいずれかのポリイミド層を支持するのに適した支持体は、ガラスあるいはポリメチルメタクリレートおよび他の光学的等方性ポリマーフィルムなどのプラスチックであることができる。本発明に有用なその他の支持体としては異方性ポリマー(ポリカーボネートなど)および異方性セラミックが挙げられる。

ポリイミドの溶液はキャスティングすることができ、または適当な支持体上に

層としてコーティングすることも可能である。液晶ディスプレイにおいて広角化用の層として用いる場合には、ポリイミドを液晶セルの一方または両方の面にコーティングするか、または一方または両方の偏光子の内面にコーティングすることができる。ポリイミド層は、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエステルまたはポリ(メチルメタクリレート)などの二軸延伸配向させたポリマーフィルムにもコーティング可能である。

ポリイミドフィルムは、ポリイミド繰り返し単位に固有の硬質かつ線状の構造がゆえに面内配向を持つ。溶液中ではポリイミド(またはその先駆物質ポリアミド酸)が特に配向のないランダムコイルポリマーのことがある。これらのポリマーを溶液コーティングした場合には、溶剤を除去すると自然発生的な分子整列が起こる場合がある。このような整列はフィルムのX、Y軸における二次元でのものである。ポリイミド特性はZ対X、Y方向では異なる。これが負の複屈折フィルムを生む。

本発明のポリイミドは、ポリマー主鎖に直交方向で結合した複数のフルオレン基を有する。これによって、溶剤と相互作用する

大きな偏光部位が発生する。さらに、フルオレン成分の立体かさおよび幾何学的形状がゆえに分子鎖充填が破裂する。これによって溶剤のポリマー鎖と相互作用する能力が高まる。このような立体作用は電荷移動錯体の形成を阻害するため、結果として無色または明るい黄色の物質になる。

本発明では、共重合を利用して、溶解性、色の欠如または明るい色と、負の複屈折の点で所望の特徴を有するポリイミドを得る。層の面内配向および複屈折を最大限にするために、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレンと構造の線状度が高いモノマーとを共重合しておく。通常、線状度の高いモノマー(9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレンは、その第四炭素原子がゆえに主鎖のキンクをもたらす)を混入させることは、ポリマー鎖をできるだけ多く「伸ばして」ポリマー層の負の複屈折を高めるために有用となり得る。この実用的な限界は、硬質で線状のコモノマーが多く混入しすぎることで溶解性および色の欠如の面で妥協しなければならなくなる点である。可能な限り最大限まで負の複屈

折が大きく、可溶で無色または明るい色のポリイミドを得るために、コポリマー一組成物のバランスを取らなければならない。

通常、本発明のコポリマーは、関連のホモポリマーよりもケトン溶剤および環状エーテル溶剤（所望の加工溶剤）に対して有意に可溶性が高い。

本発明の構成において有用なポリイミドは、好ましくは、ほぼ当モル量（すなわち、1:1モル比または各々約50モル%）の芳香族テトラカルボン酸二無水物および芳香族ジアミンからなる反応生成物を含む。コポリマー組成物のバリエーションを効果的に用いて、屈折率、色および可溶性などのポリマー特性を制御し、

広角化構成において有用なポリイミドを調製することができる。2種以上の二無水物を用いる場合には、二無水物のモル比率の合計が好ましくは50mol%、最大で51mol%になるように各二無水物を全試薬に対して約1～約49モル%の量で存在させることができる。同様に、2種類以上のジアミンを用いる場合には、ジアミンのモル比率の合計が好ましくは50mol%、最大で51mol%になるように各ジアミンを全試薬に対して約1～約49モル%の量で存在させることができる。

本発明において有用なポリイミドは、キャップ剤として機能してポリイミドポリマーの分子量を制御（または制限）するよう機能できる一官能性モノマーを重合可能な組成物中に含んでもよい。キャップ剤として有用な一官能性モノマーは、芳香族第一アミンおよび芳香族ジカルボン酸無水物を含むことができる。

キャップ剤として有用な芳香族第一アミンは、芳香族環置換基上に1個以上の置換基を有するアニリンおよびアニリン誘導体からなる群から選択可能なものである。置換基としては、ポリマー形成時またはこれによって得られるポリイミドに対する以後の処理に干渉しない限り、1～約20個の炭素原子を有するアルキル基、6～約20個の炭素原子を有するアリール基、6～約20個の炭素原子を有するアルカリル基、6～約20個の炭素原子を有するアラルキル基、フッ素、塩素、ホウ素、ヨウ素、1～約20個の炭素原子を有するアルコキシ基および他の一般的な有機置換基が挙げられる。

キャップ剤として有用な芳香族ジカルボン酸無水物は、ベンゼンジカルボン酸

無水物、置換ベンゼンジカルボン酸無水物、ナフタレンジカルボン酸無水物、置換ナフタレンジカルボン酸無水物および関連の上位芳香族相同ジカルボン酸無水物からなる群から

選択可能なものである。芳香族ジカルボン酸無水物の例としては、ポリマー形成時またはこれによって得られるポリイミドに対する以後の処理に干渉しない限り、1～約20個の炭素原子を有するアルキル基、6～約20個の炭素原子を有するアリール基、6～約20個の炭素原子を有するアルカリル基、6～約20個の炭素原子を有するアラルキル基、フッ素、塩素、ホウ素、ヨウ素、1～約20個の炭素原子を有するアルコキシ基および他の一般的な有機置換基で置換されていてもよい無水フタル酸；1, 2-ナフタレンジカルボン酸無水物、2, 3-ナフタレンジカルボン酸無水物、3, 4-ナフタレンジカルボン酸無水物（これらのナフタレンジカルボン酸はいずれも、ポリマー形成時またはこれによって得られるポリイミドに対する以後の処理に干渉しない限り、1～約20個の炭素原子を有するアルキル基、6～約20個の炭素原子を有するアリール基、6～約20個の炭素原子を有するアルカリル基、6～約20個の炭素原子を有するアラルキル基、フッ素、塩素、ホウ素、ヨウ素、1～約20個の炭素原子を有するアルコキシ基および他の一般的な有機置換基で置換されていてもよい）が挙げられる。

存在する場合、キャップ剤は、アミンに対する無水物の全体としてのモル比が本質的に1:1のままであるように最大で全ポリマー組成物の約1mol 1%まで含むことができる。

本発明において有用なキャップ剤は、取り扱いやすいよう約23°C（ほぼ室温）において固体のものであると好ましい。

本発明の好ましい組成物は、単一の二無水物約50モル%と芳香族アミン混合物約50モル%との反応生成物を含む。さらに好ましくは、本発明の組成物は、2, 2' - ビス - (3, 4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物 (6FDA)

約50モル%と、9, 9-ビス (3-メチル-4-アミノフェニル) フルオレン

(OTB AF) および p-フェニレンジアミンの誘導体の混合物約 50 モル%とを含む。最も好ましくは、本発明の組成物は、FDA 約 50 モル%と、OTB AF 約 25 モル%と、p-フェニレンジアミンおよび 2, 5-ジメチル-p-フェニレンジアミンのうち少なくとも一方を約 25 モル%とを含む。

図 1 は、本発明の多層広角化構成 10 の断面図を示す。中央の支持体 12 は、少なくとも一方の側に、上述したようなポリイミドを含む少なくとも 1 つのポリイミド層 14 および/または 15 がコーティングされている。中央の支持体 12 は、光学的に透明で好ましくは光学的等方性である何らかのシート材料を含む。好ましくは、中央の支持体 12 は、ポリマー材料またはガラスのうちの一方であり、さらに好ましくは、ポリ(メチルメタクリレート)、セルローストリアセテート、ポボリオレフィンまたはポリカーボネートなどのポリマー材料であり、最も好ましくはポリ(メチルメタクリレート)である。好ましくは、中央の支持体 12 の厚さは約 25 ~ 約 100  $\mu\text{m}$  であればよく、さらに好ましくは約 70 ~ 約 80  $\mu\text{m}$ 、最も好ましくは約 75  $\mu\text{m}$  であればよい。2 つのポリイミド層 14 および 15 が存在する場合には、広角化構成 10 に存在するポリイミドの厚さの合計が約 2 ~ 約 50  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは約 10 ~ 約 20  $\mu\text{m}$ 、最も好ましくは約 12  $\mu\text{m}$  になるように、各々の厚さが約 1 ~ 約 25  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは約 5 ~ 約 10  $\mu\text{m}$ 、最も好ましくは約 6  $\mu\text{m}$  であればよい。ポリイミド層が 1 つしか存在しない(14 または 15)場合には、層の厚さの合計は約 1 ~ 約 50  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは約 10 ~ 約 2  $\mu\text{m}$ 、最も好ましくは約 12  $\mu\text{m}$  であればよい。ポリイミド層 14 プラス 15 の厚さの合計が約 1  $\mu\text{m}$  未満であると、広角

化構成 10 が液晶ディスプレイにおいて有効な十分なリターデーションを持たない場合がある。ポリイミド層 14 プラス 15 の厚さの合計が約 50  $\mu\text{m}$  を超えると、広角化構成 10 は最新の液晶ディスプレイで使用するには厚過ぎるものとなる。ポリイミド層 14 に隣接してすぐ外側にあるのは光学接着剤層 16 である。任意に、ポリイミド層 15 がある場合にはこれに隣接してすぐ外側に第 2 の光学接着剤層 17 を配置してもよい。あるいは、ポリイミド層 15 が存在しない場合には、中央の支持体 12 のポリイミド層 14 および光学接着剤層 16 とは反対側の

表面に任意の光学接着剤層17を設けてもよい。液晶ディスプレイの技術分野において周知の光学接着剤を用いることができ、一般に、かかる接着剤はウォーターホワイトであり、極めて高い透光性を呈し（好ましくは約90%を超える）、気泡または他の欠陥がないものである。好ましくは、接着剤は熱および湿気の両方によって老化（例えば、80°Cおよび95%R.H.で600時間）した後もこれらの性能基準を維持する。光学接着剤の例としては、日本の大阪府、日東电工株式会社のPermacel部からMC-2000<sup>TM</sup>またはMC-2030<sup>TM</sup>

Thin Precision-Engineered Double Coated Tapesとして市販されているアクリレートタイプの接着剤がある。各光学接着剤層は、厚さ約25～約65μmであればよい。多層広角化構成10の最外層は、光学接着剤16の外側に隣接して市販のポリエチレンテレフタレート（PET）剥離ライナ18を含むことができる。剥離ライナ18は、厚さ約25～約50μmであればよく、好ましくは厚さ約25～約35μm、最も好ましくは厚さ約25μmであればよい。中央の支持体12の剥離ライナ18側とは反対側の多層広角化構成10の最外層は、同じく市販されている材

料、好ましくはPETで形成された、好ましくは厚さ約25～約75μm、さらに好ましくは約25～約50μm、最も好ましくは厚さ約25μmの保護層20を含むことができる。

具体的には、図2は本発明の広角化層を利用できる一般的な液晶ディスプレイ（LCD）30を示す。LCD30の中央に配置されているのは液晶（LC）セル32である。LCD30において、LCセル32は内部に広角化層を持たない。LCセル32がスーパーツイステッドネマチック（STN）モードの時は、一般的なLCDでは任意のリタデーション層34および35をLCセル32のいずれかの側にこれと隣接させて設けることが必要である。リタデーション層は液晶ディスプレイの技術分野において周知であり、一般に、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリカーボネートなどからなる一軸延伸フィルムまたは二軸延伸フィルムを含んでもよい。リタデーション層34および35が存在する場合にはその外側のすぐ隣接する位置、あるいは、LCセル32がねじれネマチック（TN）液

晶分子を含む場合にはLCセル32のいずれかの側にすぐ隣接して一对の偏光子36および37が設けられている。本発明の広角化層38は、部位38a、38b、38cまたは38dにおいてLCD30の任意の2層間に設けることができるものである。好ましくは、多層広角化構成は液晶セルに直接隣接して配置される。好ましくは、広角化層38は図1に示すような多層広角化構成を有する。

液晶ディスプレイにおいて本発明のポリイミドを補償層として含む場合には、このポリイミドによって視野角の角精度が拡大する。液晶ディスプレイは、携帯式コンピュータのディスプレイやデジタル時計、計算機および小型化に対する需要がある他の種類の電子機器において有用である。

本発明の目的および利点を以下の実施例においてさらに説明するが、これらの実施例で述べる特定の材料およびその量ならびに他の条件および詳細については、本発明を不当に限定するものとは解釈すべきではないものである。

#### 材料

以下の実施例では、米国特許代4,684,678号の実施例2に記載されているようにして9,9-ビス(3-メチル-4-アミノフェニル)フルオレン(OTBAF)を調製した。使用前に無水ジクロロエタンから再結晶化させた。

分離精製した昇華状態のp-フェニレンジアミン(PDA)をAldrich Chemical Companyから入手した。2,5-ジメチル(p-フェニレンジアミン)(DMPDA)をAldrichから入手し、使用前に絶対エタノールで再結晶化させた。4,4'-(1,4-フェニレン)ビス(1-メチルエチリデン)ビスベンズアミン(EHPT)をShell Chemical Companyから入手し、使用前に無水ジクロロエタンから再結晶化させた。異なるアニリン誘導体をOTBAFとして用いた以外は同様にして、9,9-ビス((3,5-ジメチル-4-アミノ)フェニル)フルオレン(DM-OTBAF)、9,9-ビス[(3-エチル-5-メチル-4-アミノ)フェニル]フルオレン(DE-OTBAF)および9,9-ビス[(2,5-ジエチル-4-アミノ)フェニル]フルオレン(DEAF)を調製し、使用前に再結晶化させた。3,3'-4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)

) を昇華状態でA l d r i c h から購入した。4, 4' -オキシジ(無水フタル

酸) (ODPA) をO c c i d e n t a l C h e m i c a l C o m p a n y から入手し、

アニソールからの再結晶化によって精製した。ピロメリット二無水物 (PMDA) 、2, 2' -ビス- ((3, 4-ジカルボキシフェニル) -ヘキサフルオロプロパン二無水物 (6FDA) 、3, 3' -4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (s-BPDA) およびDSDA (3, 3' -4, 4' -ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物) を購入し、カンサス州LeawoodのC h r i s k e v C o m p a n y から入手した時のままの状態で使用した。

#### ポリイミド合成

C. E. S r o o g 著、P r o g. P o l y m. S c i. , 16、第561~694ページ (1991) に開示されている情報を修正した内容に沿ってp o r iイミドを合成した。合成について以下に詳細に説明する。

#### 溶解性

ポリマー0. 15 g を適当な溶剤0. 85 g に添加してポリマー溶解性の評価を実施した。試料を振盪機中に置き、室温にて2日経過後に評価した。

#### GPC手順

試料 : 200  $\mu$  L注入@10 mg/mL DM

AC

0. 45  $\mu$  mの膜で試料を濾過

移動相 : N, N-ジメチルアセトアミド; B u r d i c k & J a c k s o n または等価なグレードのもの

流量 : 1. 0 mL/分

検出器 : H P - 1 0 4 7 - A 屈折率、40°C、感  
受性=32

カラム : 3カラム; 各30 cm  $\times$  7. 8 mm

2-Phenogel™線形

1-Ultrastyrel™線

形

カラムを40°Cで保持

基準：ポリスチレン、狭分散度

フィルム製造

DMAc中10~15%固体でポリイミド溶液を調製した。この溶液をガードナーナイフで300μm (12mil) のブレードギャップでガラス板上に塗り拡げた。80°Cで最低3時間の真空乾燥によって溶剤を除去した。

光学測定

Metricon Prism Couplerを用いてx、yおよびz方向にポリイミドフィルムの屈折率を選択的に測定した。xおよびyはフィルム面内、zはフィルムに直交する。測定は568、633または700nmのいずれかで行った。フィルムはいずれも、 $n_x = n_y > n_z$ である一軸タイプの対称を示した。複屈折は $\Delta n = n_x - n_z$ で与えられる（式中、nは屈折率の値である）。これらのフィルムによって法線以外の入射角で入射する光の偏光線に対して与えられるリタデーションδは上記の式VIで与えられる。

実施例1 (ホモポリイミド) (以下の表2におけるポマーNo. 2)

機械的な攪拌機、窒素入口および気泡管、加熱マントルおよび温度制御装置を設けた1リットルの反応フラスコに、OTBAF (60.0g) および2,2'-ビス-(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(6FDA) 96.6gを粉末で直接仕込んだ。反応器を密閉し、560ccのN<sub>2</sub>、N-ジメチルアセトアミド(DMAc)を添加した。しっかりとした窒素ページ下で攪拌を開始した。得られるスラリーは、最初は赤く、モノマーを溶解させるにつれて黄色になり、さらに淡い黄色になった。室温にて数時間攪拌した後、明るい黄色で粘性のあるポリ(アミド酸)溶液を得た。4時間攪拌後、無水酢酸(65.1g)をポリアミド酸溶液に滴下した後、ピリジン(44.1g)を滴下した。反応を120°Cまで加熱して45分間保持した後、100°Cで1時間保

持した。得られた環化ポリイミドは完全に溶液中に残っていた。この溶液を一晩で室温まで冷却した後、配合機にてDMAc溶液をメタノール中に徐々に注ぐことで粗ポリイミドを凝固させた。粗ガラス濾過した大きなブフナー漏斗上で濾過して沈降ポリマーを得、これを8~12リットル(2~3ガロン)のメタノールで洗浄した。このような過剰の洗浄は、DMAc、ピリジンおよび他の副産物のない材料にする上で必要である。次に、洗浄したポリマーを60°Cで一晩真空乾燥した。最終生成物は白色の粉末であった。GPC(ポリスチレン基準)による分子量分析から $M_n = 3.68 \times 10^4$ 、 $M_w = 1.63 \times 10^5$ および $P = 4.43$ が得られた。ここで、 $M_n$ =数平均分子量、 $M_w$ =重量平均分子量および $P$ =多分散性である。この材料からなるフィルムを様々な溶剤からの溶剤コーティングによって作製した。

#### 実施例2 以下の表4におけるポリマーNo. 17

100mLの三首フラスコを窒素雰囲気下におき、オーバーヘッド攪拌機を設けた。このフラスコに、0.34gのDMPDAと、0.94gのOTBAFと、2.22gの6FDAとを仕込んだ。次に、フラスコに25mLのDMAcを仕込んだ。最初は水浴を用いて反応温度を室温に維持した。室温にて一晩反応を攪拌したところ、溶液粘度が上昇した。次に、反応に無水酢酸2.0mLとピリジン1.8mLとを仕込んだ。混合物を105~110°Cで2時間加熱し、室温まで冷却した。配合機においてメタノールを用いてポリマーを凝集させ、続いてこれを濾過した。このようにして得られた白色の固体をメタノール中に再懸濁し、濾過し、50°Cにて真空(30mmHg)下で乾燥させ、白色の粉末2.8gを得た。(Tg = 367°C; Mn = 7.6 × 10<sup>4</sup>; Mw = 5.34 × 10<sup>5</sup>。)

本発明のホモポリイミドおよびコポリイミドについて上記で説明した手順を用いて、表1~8において後述する30種類のポリイミドを生成した。ポリマー成分の割合は特に明記しない限り1:1とした。生成されたポリイミドの複屈折および色データも表に挙げておく。以下の表8は、表1~7の試料1~30についての溶解性データである。

表1 OTBAF由来ボリュミド 摺屈折測定値および色

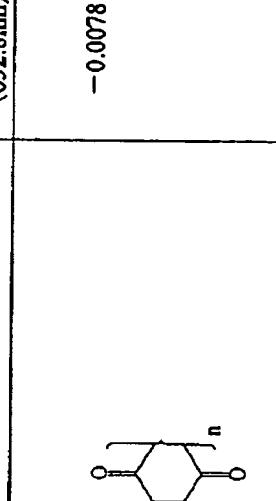
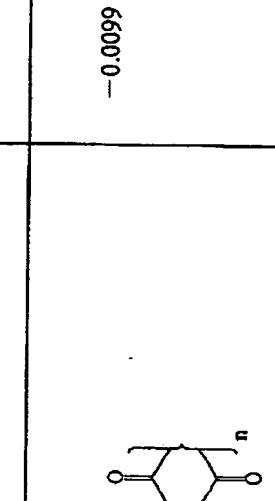
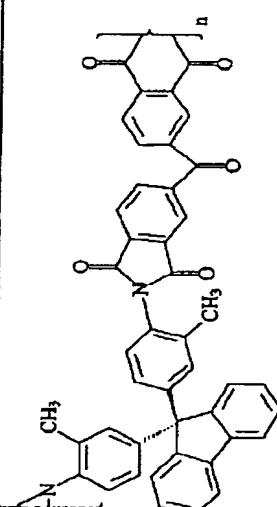
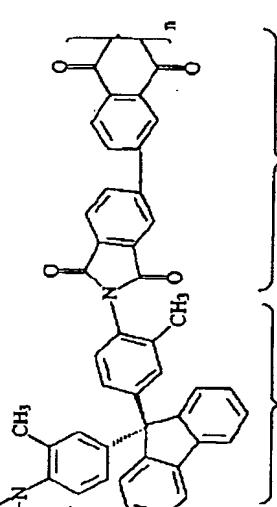
ポリマー No.	構造	表1 OTBAF由来ポリイミド 構造折測定値および色*	
		$\Delta n$ (632.8nm)	色
1.		-0.0078	WW
2.		-0.0099	WW

表1 OTBAF由来ポリイミド 摘屈折測定値および色\*

ポリマー No.	構造	$\Delta n$ (632.8nm)	色
3.	 OTBAF	-0.0107	s
4.	 OTBAF	-0.0118	y

\*色: w = ウォーター・ホワイト無色; s = わずかに黄色; y = 黄色; <sup>b</sup>OTBAF = 9, 9-ビス(3-メチル-4-アミノフェニル)フルオレン;

<sup>c</sup>ODPA = 4, 4' - オキシジ無水フタル酸; <sup>d</sup>6FDA = 2, 2' - ビス-(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物;

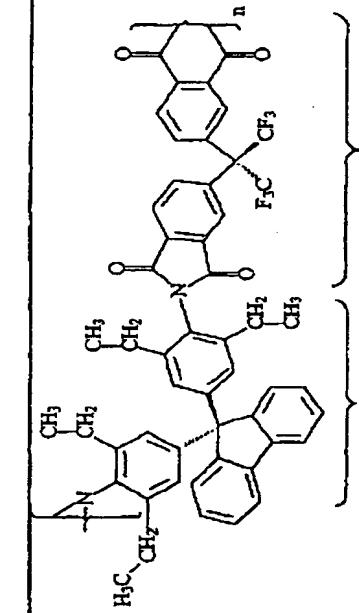
<sup>6</sup> BTDA = 3, 3' - 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物; <sup>7</sup> SPA = 3, 3' - 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

表1の光学測定データから、ポリイミド1～4は負の複屈折を持つことが分かる

表2 OTBAF類似物を主成分とするポリイミド 複屈折データ

ポリマー No.	構造	$\Delta n$ ( $\lambda$ 、nm)	色
5.	<p style="text-align: center;">DM<sup>4</sup>OTBAF<sup>8</sup></p> <p style="text-align: center;">6FDA</p>	-0.0075 (700)	WW
6.	<p style="text-align: center;">DEQTBAA<sup>9</sup></p> <p style="text-align: center;">6FDA</p>	-0.0050 (700)	S

表2 OTBAF類似物を主成分とするポリイミド複屈折データ

ポリマー No.	構造	$\Delta n$ ( $\lambda$ 、nm)	色
7.		-0.0039 (700)	Y

<sup>a</sup> DM-OTBAF = 9, 9-ビス((3, 5-ジメチル-4-アミノ)フェニル)フルオレン

<sup>b</sup> DE-OTBAF = 9, 9-ビス((3-エチル-5-メチル-4-アミノ)フェニル)フルオレン

<sup>c</sup> DEAF = 9, 9-ビス(3, 5-ジエチル-4-アミノフェニル)フルオレン

OTBAFの置換類似物と6FDAとを重合した。データからこれらのポリイミドは負の複屈折値を有することが分かった。

ポリマー No.	構造	複屈折データ					
		PMDA	6FDA	BPDA	二無水物、モル%	$\Delta n$ ( $\lambda$ 、 $n$ m)	色
8.		15 25	35 25	0 0	0	-0.0078 (700) -0.0089 (700)	y y
9.		0	25	25	0	-0.0132 (700)	s
10.		0	25	25	0	-0.0132 (700)	s

<sup>1</sup>PMDA=ピロメリックト二無水物

様々な二無水物を主成分とするコポリイミドを合成した。表3のデータから、線状PMDAまたはBPDAを混入させることで（例えばポリマー1に対する）

負の複屈折が拡大することが分かる。ポリマー構造中により大きな共役長が存在するため、わずかに着色されたポリマーフィルムまたは黄色のポリマーフィルムが得られた。表3のポリマーの溶解性は表8に示すように様々であった（ポリマー8が最も溶解性が高かった）。

表4 ジアミンバリエーションを含むコボリイミド 複屈折データ\*

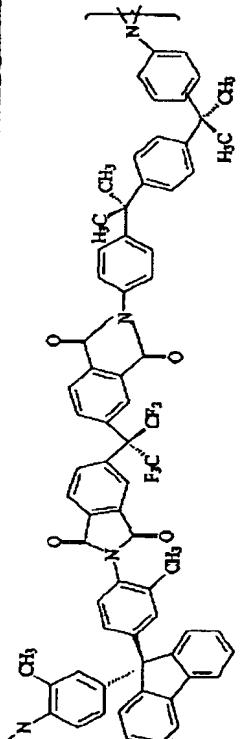
\* PDA = p-フェニレンジアミン  
 \* DMPDA = 2, 5-ジメチル(p-フェニレンジアミン)  
 \* 全てのポリマーに 50 モル% の 6FDA を含有させた

表4のポリマーについては、線状ジアミンセグメントを含む形で設計した。PDAを含むコポリマー（試料1～14）およびDMPDAを含むコポリマー（試料15～17）の複屈折値は、広角化フィルムとしての用途に特に有用であった。材料はいずれも無色またはわずかに着色されている程度であり、適当な溶解性を有し（以下の表8を参照のこと）、中にはポリイミドのコーティング用として特に望ましい溶剤であるMEK（メチルエチルケトン）に対してですら、適当な溶解性を有するものもあった。ポリマー17の分散データを表10に示す。このデータから、 $\Delta n$  の

波長 (λ) に対する変化が分かる。この関係から、液晶ディスプレイでの用途に極めて重要な光学情報が得られた。液晶層はまた、 $\lambda$ に対する $\Delta n$  の変化も示している。これらのポリイミドフィルムは液晶セルを補償する機能を有していることが分かる。ポリプロピレンなどの

等方性ポリマーでは $\lambda$ に対する $\Delta n$ の変化が認められないことに留意することは重要である。この群のポリマー12および17は、MEKに対する溶解性とウォーターホワイト透明度、有用な負の複屈折が、利益のある形で兼ね備わっているため、コーティングおよび光学的な用途で特に有用であった。

表5 OTBAF/EHPTコポリイミド複屈折データ\*

ポリマー No.	構造	ジアミン、 モル%	OTBAF	EHPT	$\Delta n$ (λ、 nm)	色
19		3.5	1.5	-0.0013	s	
20		2.5	2.5	(633)	w w	
21		1.5	3.5	-0.0135 (700) -0.0069 (633)	w w	
22 (比較)	EHPT <sup>m</sup>	5.0	-0.0167 (700)	s		

<sup>m</sup> EHPT = 4, 4'-(1, 4-フェニレン)ビス(1-メチルエチリデン) ) ビスベンゼンゼンアミン

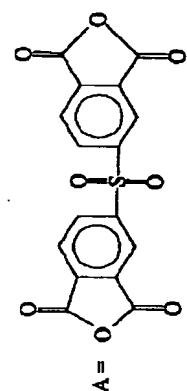
\* 全てのポリマーに 50 モル% の 6FDA を含有させた

表5は、非線状ジアミンすなわちEHPTを含むコポリマーについてのデータを示す。このジアミンは、イソプロピリデン基によって溶解性をもたらすと思われ、さらにおそらく鎖の剛性を多少なりとも高めると思われた。ポリマー19～

22は、複屈折値が小さいためあまり有用ではなかったが、溶解性は極めて良く（表8）、中にはトルエンおよびプロピレングリコールメチルエーテルアセテートにすら溶解するものもあった。

表6 4種以上のモノマーを取り込んだポリイミド

ポリマー No.	構造	モノマー、モル%			$\Delta n$ (700nm)	色
		DSDA* OTBAF	6FDA	DMPDA		
2.3.		50 2.5	50 7.5	— —	— —	S
2.4.		35 50	7.5 25	25 15	42.5 42.5	WW
2.5.		50 25	25 50	— 25	— 25	WW
2.6.		25 25	25 50	25 25	— —	S
2.7.		— —	— —	— —	— —	WW
2.8.		— —	— —	— —	— —	S

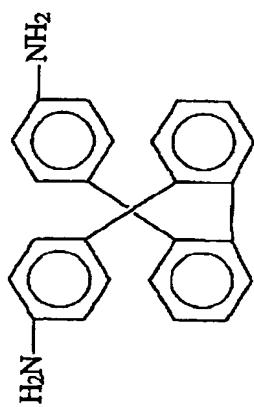


\* DSDA =

この表のデータから、3種類以上の繰り返し単位を有するコポリイミドが本発明において有用であることが分かる。

表7 フルオレンジニアニリン由来ボリイミド

モノマー モル%	FDA・ PDA	$\Delta n$ (700nm)	色
2.9 3.0	6FDA PDA	5.0 2.5	— —
2.9 3.0	6FDA PDA	5.0 2.5	— —



\* FDA = フツ素ジアニリン

この表のデータから、試料 1 1 ～ 1 4 のオルトアルキル基、特にメチルを水素原子と入れ替えることで、得られる複屈折層の色が濃くなり、複屈折は小さくなり、溶解性が落ちることが分かる。

表8 光学ポリイミド溶解性データ<sup>1,2</sup>

試料 No.	DMA C	DM F	CYCL O	DIO X	NMP	MEK	TOL	PGA
1	S	S	G	S	S	I	I	I
2	S	S	G	S	S	G	I	G
3	S	S	S/G	S	S	I	I	I
4	G	G	I	G	S	I	I	G
5	G	S	G	I	G	I	I	G
6	S	S	S	G	I	I	I	G
7	S	G	G	G	S	I	I	I
8	S	S	S	S	S	S	I	S
9	S/G	S/G	G	S/G	S/G	I	I	I
10	S	S	S	S	S	I	I	G/I
11	S	S	G	G	S	S	I	S
12	S	S	G	G	S	S	I	S
13	S	S	I	G	S	I	I	I
14	S	I	I	I	S	I	I	I
15	S	S	S	S	S	S	I	G
16	S	S	S	S	S	S	S	G
17	S	G	S	G	G	S	I	G
18	S	G	I	G	G	S	I	I
19	S	S	S	S	S	S	G	S
20	S	S	S	S	S	S	S	S
21	S	S	S	S	S	S	G	S
22	S	S	S	S	S	S	S	--
23	S	S	S	S	S	I	I	I
24	S	S	S	S	S	I	I	I
25	S	S	G	G	S	I	I	I
26	S	S	S	S	S	I	I	I
27	S	S	S	S	S	S	I	I
28	S	S	S	S	S	I	I	I
29	S	S	S	S	S	S	I	I
30	S	G	G	G	S	G	I	I

<sup>1</sup> DMA C=N, N-ジメチルアセトアミド; DMF=N, N-ジメチルホルムアミド; CYCLO=シクロヘキサン; DIOX=ジオキサン; NMP=N-メチルピロリジノン; MEK=メチルエチルケトン; TOL=トルエン; PGA=プロピレングリコールメチルエーテルアセテート。

<sup>2</sup> S=可溶; G=ゲルを形成; I=不溶

### 実施例3 (フィルム構成、上記表4のポリマーNo. 17)

ポリイミドポリマーNo. 17 (OTBAF: 6FDA: DMPDA=25: 50: 25モル比) をメチルエチルケトン (MEK) : シクロヘキサン (5. 5: 1 v o l : v o l) に13%固体で溶解した。康井精機マイクログラビア塗工機 (日本の神奈川県、株式会社康井精機) を用いて上記の溶液を0. 075m

m (3 m i 1) のポリ (メチルメタクリレート) (PMMA) フィルムにリバースマイクログラビアコーティングした。; 各試料に 70R および / または 110R のローレットロールを用いた (「R」はロールの構成が右螺旋であることを意味する)。ウェブ速度対ロールの線形比を値 1 に設定し、オープン温度を 80°C に設定した。コーティングを行うごとにオープンで乾燥させながら PMMA フィルムの両側に交互に 3 回のコーティングを施した。No. 70R のローレットロールを用いて片側に 3 回のコーティングを行った。反対側は No. 70R ロールで 2 回コーティングし、続いて No. 110R のロールで 1 回コーティングした。6 層のコーティング層の厚さの合計 (PMMA 支持体を除く) は約 11  $\mu$ m であった。

Permacel™ MC-2000 両面塗工テープ (日本の大阪府、日東電工株式会社) から一方のプラスチックライナを除

去し、露出した接着剤表面をコーティング済試料の一方の側に貼り付けた。ポリイミドを下側に向けて上記の構成を固い表面に置き、フィルムハンド圧力を用いて幅 5 cm の硬質ゴム製実験用ハンドローラーによってテープの残りのプラスチックライナに圧力を印加することで積層を完了した。次に、残っているプラスチックライナを除去し、接着剤層 (露出) をガラス板に積層し、続いて試料を研究できるようにした。

コーティング済試料を研究し、リタデーションに対する視野角 (すなわち、法線に対して斜めの角度) 依存性を求めた。Berremann の 4 × 4 マトリックス法 (J. Opt. Soc. Am. 、 62 、 502 (1972) ) を使用し、x 、 y および z 方向での屈折率および厚さの測定値に基づいてリタデーションの推定角度依存性を算出した。ここで、x および y はフィルムの面内であり、z は厚さ方向である。以下の表 9 は、測定リタデーションと 4 × 4 マトリックス法によって算出したリタデーションとを比較したものである。

表 9

リタデーションの入射角依存性

視野角	リタデーション $\delta_p$ - $\delta$ 。	
	算出	観察
0	0.00	0.00
10	- 2.72	- 3.12
20	- 10.75	- 10.41
30	- 23.65	- 23.71
40	- 40.61	- 40.64
50	- 60.26	- 60.17
60	- 80.58	- 78.19

コーティング済試料を研究し、衝突する光の波長の関数として複屈折 $\Delta n$ を求めた。このとき、複屈折を式VIIIによって算出した。

$$\Delta n = n_x - n_z$$

### VIII

(式中、 $n_z$ は層の面に対して直交して測定した層の屈折率を表し、 $n_x$ は層の面に対して平行に測定した層の屈折率を表す。) 波長に対する $\Delta n$ の依存性は分散曲線と呼ばれるが、これを以下の表10に示す。

透光率からの測定リタデーションと $4 \times 4$ マトリックスから算出したリタデーションとが一致することから、フィルムがその厚さ方向全体に均一であることが分かった（「スキン」作用は認められない）。リタデーションの角度依存性（表9）から、本発明のフィルムは、液晶によって法線に対して斜めの角度で生じる楕円率を補償できることが分かった。換言すれば、この作用は法線に対して斜めの角度でのLCディスプレイの視野特性を改善した。

表10  
複屈折の波長依存性  
(分散曲線)

$\lambda$ 、 nm	$\Delta n$
488	0.213
568	0.019 9
700	0.018 4

表10のデータから、本発明の広角化層では、複屈折は明らかに光の波長に依存しているということが分かる。液晶セルも波長によって $\Delta n$ が変化するため、

上記の依存性は重要なことである。また、液晶およびポリイミド複屈折層の分散曲線が一致することも重要である。

本発明の範囲および趣旨を逸脱することのない本発明の様々な修正および変更が当業者には明らかであろう。本発明は本願明細書に述べる例示的な実施例によって不当に限定されるものでないことは理解されたい。

【図1】

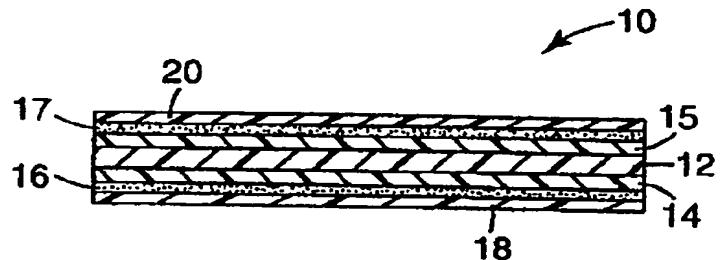


Fig. 1

【図2】

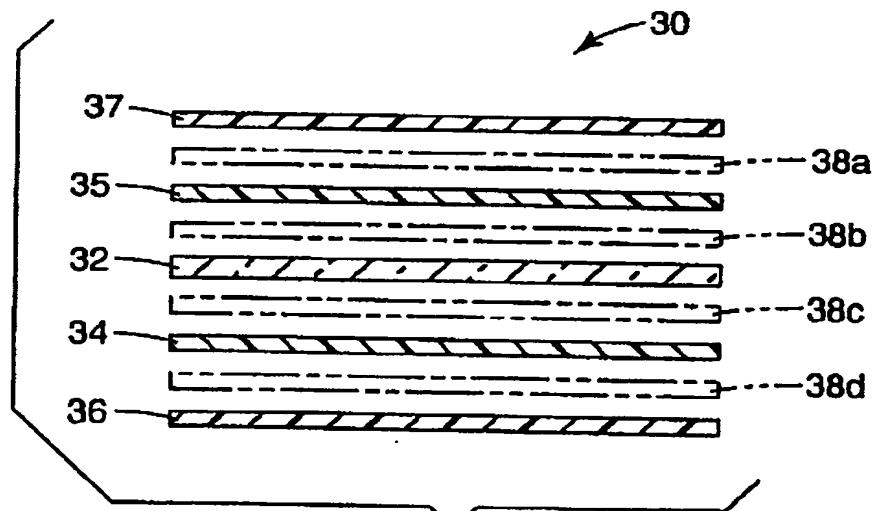


Fig. 2

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/US 96/15273

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER			
IPC 6 G02F1/1335 C08G73/10 G02B5/30			
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC			
B. FIELDS SEARCHED			
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 G02F G02B C08G			
Documentation searched (other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched)			
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)			
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
Y	US 5 344 916 A (HARRIS FRANK W ET AL) 6 September 1994 cited in the application see the whole document ---	1-11	
Y	US 4 845 185 A (TERAMOTO TAKERO ET AL) 4 July 1989 cited in the application see the whole document ---	1-11	
Y	US 4 897 092 A (BURGOYNE JR WILLIAM F ET AL) 30 January 1990 cited in the application see the whole document ---	1-11	
	-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.	
* Special categories of cited documents :			
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
"E" earlier document but published on or after the international filing date		"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"Z" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed			
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report	
19 December 1996		06.01.97	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Telex 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Leroy, A	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 96/15273

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 650 829 A (ETUD MAT ORGAN TECHNOL AV CENT) 15 February 1991 cited in the application see the whole document -----	1-11

Form PCT/ISA/218 (continuation of second sheet (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.  
PCT/US 96/15273

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US-A-5344916	06-09-94	AU-A- CA-A- EP-A- WO-A- US-A- US-A- JP-T-	6711694 2160908 0698052 9424191 5480964 5580950 8511812	08-11-94 27-10-94 28-02-96 27-10-94 02-01-96 03-12-96 10-12-96
US-A-4845185	04-07-89	DE-D- DE-T- EP-A- JP-C- JP-B- JP-A-	3787990 3787990 0242815 1699813 3068056 63046225	09-12-93 19-05-94 28-10-87 14-10-92 25-10-91 27-02-88
US-A-4897092	30-01-90	CA-A- EP-A- JP-A- JP-B-	2010463 0385240 2261524 6061436	27-08-90 05-09-90 24-10-90 17-08-94
FR-A-2650829	15-02-91	NONE		

---

フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L  
U, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF  
, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG), AP(KE, LS, MW, SD, S  
Z, UG), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD  
, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ  
, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN,  
CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, G  
E, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR  
, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,  
MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, P  
L, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK  
, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN

(72) 発明者 サーバー, アーネスト, エル.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,  
セント ポール, ポスト オフィス ボン  
クス 33427

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成16年10月14日(2004.10.14)

【公表番号】特表2000-511296(P2000-511296A)

【公表日】平成12年8月29日(2000.8.29)

【出願番号】特願平9-542289

【国際特許分類第7版】

G 02 F 1/13363

C 08 G 73/10

C 08 L 79/08

G 02 B 5/30

【F I】

G 02 F 1/13363

C 08 G 73/10

C 08 L 79/08 Z

G 02 B 5/30

【手続補正書】

【提出日】平成15年9月24日(2003.9.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】補正の内容のとおり

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 手 続 補 正 書

平成15年9月24日

特許庁長官 今 井 康 夫 殿



## 1. 事件の表示

平成9年特許願第542289号

## 2. 補正をする者

名称 ミネソタ マイニング アンド マニュファクチャリング  
カンパニー

## 3. 代理 人

住所 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル  
青和特許法律事務所 電話 03-5470-1900

氏名 弁理士 (7751) 石 田 敬 

## 4. 補正対象書類名

- (1) 明 細 書
- (2) 請求の範囲

## 5. 補正対象項目名

- (1) 明 細 書
- (2) 請求の範囲

## 6. 補正の内容

- (1) (i) 明細書第7頁下から6行目の「三置換芳香族基」を『四置換芳香族基』に補正します。
- (ii) 明細書第13頁第1行～第6行の「ピロメリット二無水物、3,

6-ジフェニルピロメリット二無水物、3, 6-ビス(トリフルオロメチル)ピロメリット二無水物、3, 6-ビス(メチル)ピロメリット二無水物、3, 6-ジヨードピロメリット二無水物、3, 6-ジプロモピロメリット二無水物、3, 6-ジクロロピロメリット二無水物」を『ピロメリット酸二無水物、3, 6-ジフェニルピロメリット酸二無水物、3, 6-ビス(トリフルオロメチル)ピロメリット酸二無水物、3, 6-ビス(メチル)ピロメリット酸二無水物、3, 6-ジヨードピロメリット酸二無水物、3, 6-ジプロモピロメリット酸二無水物、3, 6-ジクロロピロメリット酸二無水物』に補正します。

(iii) 明細書第24頁第3行～第4行の「ピロメリット二無水物」を『ピロメリット酸二無水物』に補正します。

(2) 請求の範囲を別紙の通り補正します。

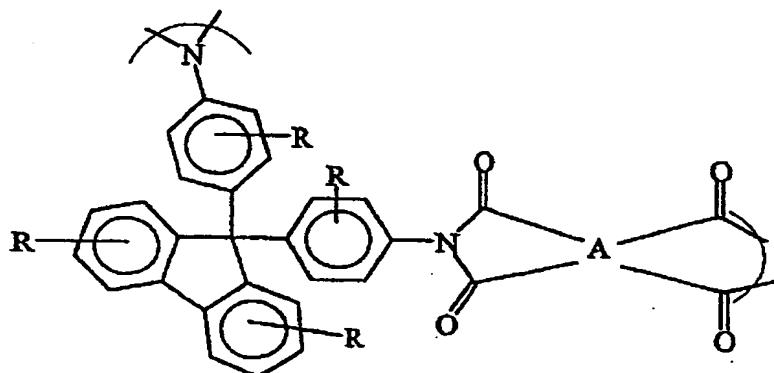
## 7. 添付書類の目録

請求の範囲	1通
-------	----

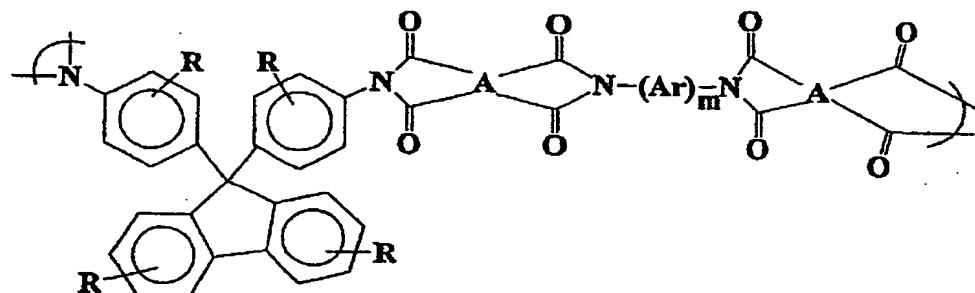
## 請求の範囲

1. 液晶セルを含む液晶ディスプレイにおける負の複屈折を呈する広角化層であって、ペンダントフルオレン基を有する複数の構造単位を含むポリイミドを含み、任意に前記液晶セルの少なくとも一方の表面上に配置される、負の複屈折を呈する広角化層。

2. 前記ポリイミド構造単位が、式IおよびIV：



I

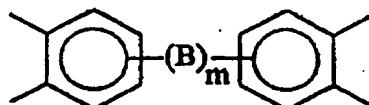


IV

(式中、

Rは各々独立に、水素と、ハロゲンと、フェニルと、1～4個のハロゲン原子または1～10個の炭素原子を有するアルキル基で置換されたフェニル基と、1～10個の炭素原子を有するアルキル基とからなる群から選択される0～4個の置換基であり、

Aは、6～20個の炭素原子を有する四置換芳香族基および式IIの部分であり、



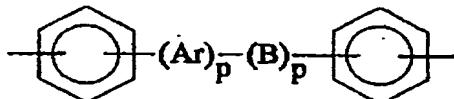
II

(式中、Bは、共有結合、C (R<sup>2</sup>)<sub>2</sub> 基、CO基、O原子、S原子およびSO<sub>2</sub>基、Si (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> 基またはN (R<sup>3</sup>)<sub>2</sub> 基であり、

R<sup>2</sup> はHまたはC (R<sup>4</sup>)<sub>3</sub> であり、

R<sup>3</sup> は、H、H、1～20個の炭素原子を有するアルキル基または6～20個の炭素原子を有するアリール基であり、R<sup>4</sup> は、H、フッ素または塩素である)、

Arは、6～20個の炭素原子を有する单環式または多環式芳香族核および式Vの部分を表す、



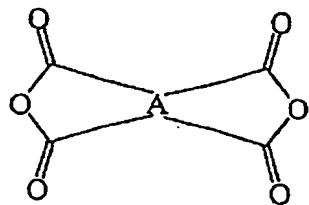
V

(式中、ArおよびBは先に定義した通りの意味を有し、pは各々整数0～10である) の一方または両方を有する請求項1に記載の広角化層。

3. 前記ポリイミドが広角化構成に含まれる層であり、該ポリイミド層が、9,9-ビス(アミノアリール)フルオレンと、1種以上の芳香族テトラカルボン酸二無水物と、任意に別の芳香族ジアミンおよび一官能性モノマー・キャップ剤のうち少なくとも1つとの反応生成物を含み、任意に、液晶ディスプレイの外面に設けられた第1の偏光子および第2の偏光子を備え、任意に一軸延伸または二軸延伸で配向させたポリマーフィルムをさらに備える請求項1又は2に記載の液晶ディスプレイ。

4. 前記9,9-ビス(アミノアリール)フルオレンの前記アミノアリール基が、任意に、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレンと、9,9-ビス(3-メチル-4-アミノフェニル)フルオレンと、9,9-ビス(3,5-

ジメチル-4-アミノフェニル) フルオレンと、9, 9-ビス(3, 5-ジエチル-4-アミノフェニル) フルオレンと、9, 9-ビス(3-エチル-5-メチル-4-アミノフェニル) フルオレンとからなる群から選択される、6~20個の炭素原子を有する単環式または多環式芳香族基を含み、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物が以下の式



(式中、Aは先に定義した通りであり、前記二無水物は任意に、ピロメリット酸二無水物と、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物(6FDA)と、4, 4'-オキシジ(無水フタル酸)と、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物とからなる群から選択される)を有し、前記任意の芳香族ジアミンが、任意に2-メチル(p-フェニレンジアミン)と、2, 5-ジメチル(p-フェニレンジアミン)と、2-エチル(p-フェニレンジアミン)と、2, 5-ジエチル(p-フェニレンジアミン)と、それらの混合物とからなる群から選択されるp-フェニレンジアミンである請求項3に記載の液晶ディスプレイ。

5. 前記ポリイミドが、前記液晶セルと、前記偏光子のうちの少なくとも一方と、前記一軸延伸または二軸延伸で配向させたポリマーフィルムとからなる群から選択される支持体に被覆されている請求項3又は4に記載の液晶ディスプレイ。

6. 一方または両方の表面に少なくとも1層のポリイミド層を有し、前記一方または両方のポリイミド層の表面に光学接着剤の層が設けられ、前記一方または両方の光学接着剤層の上に剥離ライナまたは多層広角化構成用の保護層が重畠された光学的に透明な光学的等方性シート状支持体を備え、前記支持体が任意に、

ガラスおよび光学的等方性ポリマー層、異方性ポリマー層および異方性セラミック層からなる群から選択される請求項3乃至5のいずれか1項に記載の多層広角化構成。

7. オルト置換基が、ハロゲンと、フェニル基と、1～10個の炭素原子を有するアルキル基とからなる群から選択される9, 9-ビス(オルト置換アミノアリール)フルオレン化合物と、少なくとも1つの芳香族テトラカルボン酸二無水物と、結合環を持たない芳香族ジアミンとの共重合生成物を含み、任意に自立材料である請求項1乃至6のいずれか一項に記載のポリイミド。